

DERWENT-ACC-NO: 1971-50253S

DERWENT-WEEK: 197130

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Pearlescent paper with titanium  
dioxide pigment

PATENT-ASSIGNEE: NIHON KOKEN KOGYO [NIKON]

PRIORITY-DATA: 1968JP-0055233 (August 6, 1968)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO		PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE	✓		MAIN-IPC	
JP 71026406 B			July 31, 1971	N/A
000		N/A		

INT-CL (IPC): D21B000/00, D21H000/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 71026406B

BASIC-ABSTRACT:

Pearlescent paper is obtained by blending a particulate pigment in paper making process. The object is to improve the strength of paper and affinity with printing ink and to heighten whiteness of pearlescent paper. The pigment is a powder producing a membrane of  $\text{TiO}_2$  having pearly lustre by adhering a hydrolysable organic Ti cpd. or a halo-Ti cpd. to a flat, fine crystal having 20-100  $\mu$  average diameter at the flat surface and 100-600 nm. thickness and hydrolysing the crystal. The flat, fine crystal is a synthetic crystal, e.g. zinc hydroxide, manganese oxalate, manganese sulphate, cadmium oxalate or a natural crystal such as mica.

TITLE-TERMS: PEARL PAPER TITANIUM PIGMENT

DERWENT-CLASS: E32 F09

CPI-CODES: E35-K; F05-A06D;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

A422 A940 C730 C108 C803 C802 C807 C805 C804 C801

C550 A400 Q324 Q333 Q606 M781 R043 M411 M901

PTO 04-0261

CY=JA DATE=19710731 KIND=A  
PN=46-026406

PEARLESCENT PAPER AND ITS PRODUCTION METHOD  
[Shinju kotakushi oyobi sono seizohoho]

Miyako Shiohara

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D.C. October 2003

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(19): JP
DOCUMENT NUMBER	(11): 46-026406
DOCUMENT KIND	(12): A
	(13): PUBLISHED UNEXAMINED PATENT APPLICATION (Kokai)
PUBLICATION DATE	(43): 19710731 [WITHOUT GRANT]
PUBLICATION DATE	(45): [WITH GRANT]
APPLICATION NUMBER	(21): 43-055233
APPLICATION DATE	(22): 19680806
PRIORITY DATE	(32):
ADDITION TO	(61):
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51): D21H D21B
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):
PRIORITY COUNTRY	(33):
PRIORITY NUMBER	(31):
PRIORITY DATE	(32):
INVENTOR	(72): SHIOHARA, MIYAKO
APPLICANT	(71): Nihon Koken Kogyo K.K.
TITLE	(54): PEARLESCENT PAPER AND ITS PRODUCTION METHOD
FOREIGN TITLE	[54A]: Shinju kotakushi oyobi sono seizohoho

## Specification

### 1. Name of this Invention

Pearlescent paper and its production method

### 2. Claims (Page 3)

[1] Pearlescent paper prepared by the following method:

After a hydrolytic organic titanium compound or titanium compound halide is adhered to flat micro crystals having 20 - 100  $\mu$ m of average diameter and 500 - 1,000  $\mu$ m of thickness, the prepared crystals are hydrolyzed and made into powder coated with a titanium oxide layer having a characteristic of producing pearlescent glossiness and added to the papermaking raw material during papermaking process.

### Detailed Explanation of this Invention

#### [Industrial Field]

This invention pertains to a pearlescent paper and its production method.

#### [Conventional Technology]

As one of papermaking techniques, a specific material is coated over the paper surface to produce pearlescent glossiness. To prepare such coating material, a material, such as fish scale foil or basic lead carbonate foil, is made into pigments. Although this method has an advantage that the coating material can be applied at any location on the surface, it also causes various problems, such as undesired

glossiness due to unevenly dispersed pigments and troubles related to coating process, such as deterioration of coated film with the passage of time, insufficient affinity to the printing ink, etc.

[Purpose of this Invention]

The purpose of this invention is to provide pearlescent paper having increased sheet strength, improved affinity to the printing ink, desired pearlescent glossiness, and enhanced whiteness, by adding specific pigment materials during papermaking process.

[Method to Solve the Problems]

To achieve the purpose as described above, this invention provides the following paper making method: After raw paper fiber is pulverized in a pulverizer, a desired sizing agent, such as rosin soap, sulfuric acid band (sulfuric acid aluminum), melamine resin, urea resin, etc., is added. Then, an organic titanium compound or titanium chloride is adhered over the surfaces of flat fine crystals and hydrolyzed to create a titanium oxide coating material to prepare a filler. This filler is added to the fiber/sizing mixture described above during papermaking process. During this process, conventionally used fillers, such as titanium dioxide, calcium carbonate, magnesium carbonate, barium sulfuric acid, calcium sulfuric acid, talc, or kaolin, may be added.

An appropriate flat fine crystal used in this invention has an average diameter of 20 - 200  $\mu$ m and 100 - 600  $\mu$ m of thickness. This flat fine crystal may be shaped into a circular plate, hexagon plate,

rectangular plate, rhombic plate, or any other shapes as long as the it has a flat surface. Therefore, needle-like shaped crystals are not recommended. An artificial crystal may be used as the flat plate fine crystal of this invention. Examples of artificial crystals are ferric oxalate, zinc hydroxide, manganese oxalate, manganese sulfuric acid, cadmium oxalate, barium sulfuric acid, barium oxalate, etc. Those artificial crystals are described in Patent No. 35-5367. Also, fine crystal powder, such as naturally produced mica explained 39-28885, may be used as the flat fine crystal of this invention. Then, a hydrolytic organic titanium compound or titanium halide compound, such as alkyl titanate (e.g., methyl titanate, ethyl titanate, propyl titanate, butyl titanate, etc.), alkoxy titanate (e.g., etoxy titanate propoxy titanate, etc.), alkyl titanate halide (e.g., ethyl titanate), or titanium halide (e.g., titanium chloride), is adhered over the surface of said flat fine crystal. The adhesion method may be conducted in a liquid or gaseous form.

When liquid adhesion is selected, the mixture may be diluted using a solvent, such as butanol, sol pentnaphsa, amyl acetate, chloroform, carbon tetra chloride, chloro benzene, etc.

Those titanium compounds are preferably substances providing a relatively slow hydrolysis speed. Butyl titanate is recommended, as it has an appropriate hydorlisys speed and sufficient compatibility with various solvents. The solvent used to dilute the mixture is preferably a material that can appropriately adjust the titanium

compound hydrolysis process and other decomposition processes.

The organic titanium compound or titanium halide compound may be used alone or made into a composition containing other processing agents. The flat fine crystal may be treated with an oxidation agent (e.g., chlorine, oxygen, or nitric acid), reducer (e.g., hydrogen), metallic salt (e.g., tin chloride or copper chloride), surface activator (e.g., cationic activation agent, anionic activation agent, etc.), or other surface denaturing agent.

The adhesion quantity of said organic titanium compound or titanium compound halide should be sufficient for forming a 50 - 100 mμ thick titanium oxide coat after the hydrolysis process. This measurement is equivalent to the thickness 3800 - 8000 Å (at most) capable of generating a visible light frequency. This coated film and flat micro crystal can integrally produce pearlescent glossiness.

The prepared titanium oxide coat film is well dispersible in water and can provide affinity to the raw cellulose fiber during papermaking process, appropriate bonding strength by bonding cellulose fiber for stronger paper, and affinity to the printing ink to improve the printing characteristic of the produced paper. Particularly, unlike the conventional spherical pigment or particle pigment shaped close to spherical form, said filler pieces are flat-shaped. Therefore, it can provide excellent physical bonding and shielding strength to the cellulose fiber. The filler may be colored with a dye beforehand, or other pigments may be added for coloring by



adding a desired processing agent in a pulverization machine or papermaking raw material.

The pulverization process may be free type and viscous type. In the former case, an excellent filtering characteristic can be provided, and produced paper has a small density, high volume, non-transparency, and high moisture contraction resistance. In the latter case, the paper has a high density, transparency, and strong tendency of moisture-caused contraction. This invention can be applied to either method.

The pulp water composed of pulverized pulp and filler is processed using a circular net or long net type papermaking machine.

The circular net type papermaking machine absorbs the pulp water onto a rotating circular net to deposit fiber and other substances on the circular net, and takes out the deposited substances. The long net type papermaking machine provides the pulp water onto a continuous metallic net (e.g., endless band) during papermaking process. Both method use a wire part, press part, and drier part. This pulp water having adjusted density of 0.2 - 1.25%, is vacuumed by a pump into a vacuum box formed at the back of the metallic net and dehydrated when separating from the metallic net by a vacuum roller, and collected by the felt. Then, after the moisture is removed from the obtained substance using a pressure roller, the processed substance is sent to a dryer part where the material is dried on the surface of rotating drying circular tube heated with

steam. Although the paper making speed depends on the paper type and thickness, it is usually 50 - 700 m/sec or faster.

This paper is further treated using a calendar roller or super calendar roller to provide strong glossiness or may undergo a size process.

With the method based on this invention, a 50 - 100 mμ thick titanium oxide coating is prepared by hydrolyzing an organic titanium compound and titanium halide on the flat micro crystal surface, thus providing pearlescent glossiness to the surface while functioning as an excellent filler appropriately bonded to paper fiber elements. Furthermore, the coating can provide an excellent affinity to the printing ink and improves the printing characteristic. Therefore, the method based on this invention can produce a new type of pearlescent paper, which is not producible by any other conventional method.

The following explains the operational example of this invention. Note that this invention may be freely modified within the claims of this invention.

#### Operational Example 1:

After 6% hyposulfite pulp water solution prepared as free water is well mixed, clay (amount = 15% of pulp quantity) suspended in water is added. Then, a flat filler (20 - 100 mμ of average diameter) is prepared by coating titanium oxide over fine mica powder to form 500 - 1,000 mμ thick coating. This filler (amount = 4% of

pulp quantity) is dispersed in water and added to the pulp solution. Next, a sulfuric acid band (amount = 3% of pulp quantity) is dissolved in water and added to the pulp mixture. Then, water is added to this pulp composition to prepare 0.95% concentration pulp water. This pulp water is made into paper using a long net type paper machine to produce 50 - 150 g of basis weight paper of appropriate thickness. As a result, a shiny and glossy whitish pearlescent attractive printing paper having affinity to the printing ink can be produced.

#### Operational Example 2:

After a 6% hyposulfite pulp water viscous solution is well mixed, 5% diluted rosin soap is added for an amount adjusted to 1% of pulp quantity. Then, water-suspended clay for an amount that is 3% of pulp quantity and fine flat fillers (20 - 100  $\mu$ m average diameter) prepared by coating titanium oxide over fine mica powder to form a 500 - 1,000  $\mu$ m thick coat are dispersed in water to produce a pulp water composition. Next, the sulfuric acid band having a 3% of pulp content is dissolved in water and added to the composition. Then, by adding water to the prepared composition, the pulp water concentration is readjusted to 0.8%. This pulp water is made into paper using a long net type paper machine to produce 50 - 150 g of basis weight paper having appropriate thickness. The produced paper is strong with an excellent writing characteristic for water-base ink and has attractive pearlescent glossiness suited for handwriting.

### Operational Example 3:

After viscous 3% hyposulfite conifer pulp water is well pulverized, fine flat fillers (20 - 100  $\mu$ m of average diameter) prepared by coating titanium oxide over fine mica powder to form a 500 - 1,000  $\mu$ m thick coating are added for an amount that is 4% of pulp quantity. In this case, the filler is dispersed in water beforehand. Next, a sulfuric acid band (pulp content = 2%) is dissolved in water and added to the composition. Then, by adding water to the prepared composition, the concentration of pulp water is readjusted to 0.4%. This pulp water is made into paper using a long net type paper machine to produce 30 - 80 g of basis weight paper of appropriate thickness. The produced paper can be made into an attractive and strong wrapping paper with shiny pearlescent glossiness and whiteness.

DERWENT-ACC-NO: 1971-50253S

DERWENT-WEEK: 197130

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Pearlescent paper with titanium  
dioxide pigment

PATENT-ASSIGNEE: NIHON KOKEN KOGYO [NIKON]

PRIORITY-DATA: 1968JP-0055233 (August 6, 1968)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 71026406 B		July 31, 1971	N/A
000	N/A		

INT-CL (IPC): D21B000/00, D21H000/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 71026406B

BASIC-ABSTRACT:

Pearlescent paper is obtained by blending a particulate pigment in paper making process. The object is to improve the strength of paper and affinity with printing ink and to heighten whiteness of pearlescent paper. The pigment is a powder producing a membrane of  $\text{TiO}_2$  having pearly lustre by adhering a hydrolysable organic Ti cpd. or a halo-Ti cpd. to a flat, fine crystal having 20-100  $\mu$  average diameter at the flat surface and 100-600 nm. thickness and hydrolysing the crystal. The flat, fine crystal is a synthetic crystal, e.g. zinc hydroxide, manganese oxalate, manganese sulphate, cadmium oxalate or a natural crystal such as mica.

TITLE-TERMS: PEARL PAPER TITANIUM PIGMENT

DERWENT-CLASS: E32 F09

CPI-CODES: E35-K; F05-A06D;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

A422 A940 C730 C108 C803 C802 C807 C805 C804 C801

C550 A400 Q324 Q333 Q606 M781 R043 M411 M901

①Int. Cl.

②日本分類

日本國特許庁

③特許出願公告

D 21 h  
D 21 b39 C 2  
39 B 1  
39 D 123

④特許公報

昭46-26406

⑤公告 昭和46年(1971)7月31日

発明の数 1

(全3頁)

1

## ⑥真珠光沢紙及びその製造法

⑦特 願 昭43-55233

⑧出 願 昭43(1968)8月6日

⑨発 明 者 塩原都

東京都文京区小日向3の15の5

⑩出 願 人 日本光研工業株式会社

立川市砂川町3400の1

## 発明の詳細な説明

本発明は、抄紙による真珠光沢紙の製造法および、それにより得られた紙に関するものである。

従来、紙の面に、真珠光沢を有する塗料を塗布して真珠光沢を与える方法が知られている。この種の塗料は、顔料の成分として、魚鱗箔、塩基性炭酸鉛箔等を配合したが用いられている。この種の表面塗布は、所望の場所に塗布しうる利点があるが、この種の顔料の不均一分散にもとづく光沢の異変、塗布工程における障害、塗布膜の経時的変化、印刷インクの親和性不良等の欠点がある。

本発明の目的は、抄紙工程において、特定顔料を配合することにより、紙の強度を向上し、印刷インクの親和性を改善し、かつ真珠光沢を付与すると共に、白度を高めた真珠光沢紙ならびに、この製法を提供することにある。

本発明は、この目的を達成するために、抄紙原料繊維を叩解機中で叩解し、所望のサイズ剤、すなわち、ロジン石鹼、硫酸バンド(硫酸アルミニウム)、メラミン樹脂、尿素樹脂等を配合し、さらに、扁平微細結晶の面に有機チタン化合物、または、塩化チタンを付着させ、これを加水分解することにより酸化チタン被覆を生成せしめた填料を配合して抄紙するものである。この際に、従来から用いられている填料、二酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、滑石(タルク)、白土(カオリン)等の他の填料を配合してもよい。

本発明に用いる扁平微細結晶は、平均直径が、

2

20~1000μの面を有し、厚さが100~600nmであるものが適当である。この扁平微細結晶は、円板状、六角板状、矩形状、菱形状、その他適宜の形状のものであるが針状のように、平面性が失われた形状のものは好ましくない。この種の扁平微細結晶として、酢酸第一錫、水酸化亜鉛、酢酸マンガン、硫酸マンガン、酢酸カドミウム、硫酸バリウム、酢酸バリウム等の人工結晶物がある。これらの結晶に関しては、特公昭39-5367号に記載されている。または、特公昭39-28885に記載されているように扁平微細結晶として、天然に産する貝母のような微細粉末を使用してもよい。この扁平微細結晶にメチルチタネート、エチルチタネート、プロピルチタネート、ブチルチタネート等のアルキルチタネート、あるいは、エトキシチタネート、プロポキシチタネート等のアルコキシチタネート、塩化エチルチタネート等のハロゲン化アルキルチタネート、塩化チタン等のハロゲン化チタン等加水分解性有機チタン化合物または、ハロゲン化チタン化合物を付着せしめる。この付着方法は、液状でおこなつてもよいし、気体状でおこなつてもよい。付着を液状でおこなう場合、ブタノール、ソルベントナフサ、アミルアセテート、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン等の溶剤で希釈して使用することができる。

上記チタン化合物のうち、加水分解速度の比較的遅いものが好ましい。ブチルチタネートは速度の加水分解性を有し、かつ、多くの溶剤と相容するので特に良好である。この希釈用の溶剤は前記チタン化合物の加水分解その他の分解を適宜に調節するものであることが好ましい。

この有機チタン化合物またはハロゲン化チタン化合物は、単独あるいは他の処理剤と共に付着せしめうるし、あらかじめ扁平微細結晶を所望の処理剤、たとえば、塩素、酸素、硫酸等の酸化剤、水素等の還元剤、塩化錫、塩化銅等の金属塩類、カチオン活性剤、アニオン活性剤等の界面活性剤、

その他表面変性剤にて処理してもよい。

しかしながら、前記有機チタン化合物または、ハロゲン化チタン化合物の付着量は、これを加水分解した場合、生成した酸化チタン被覆の厚さが50~100m $\mu$ となるようにする。これは、光の可視部の波長3800~8000Å以下の厚さに相当するものであり、この被覆膜と、扁平微細結晶とが相持つて真珠光沢を与えるものである。

しかして、ここに生成した、酸化チタン被覆膜は、水中においてよく分散し、抄紙において原料セルローズ繊維と親和性を有し、セルローズ繊維間に適度の結合性を与え、紙の強度特性を改善すると共に、印刷インクとの親和性を改善し、得られた紙の印刷特性をも改善するものである。特に、この填料は、従来の填料のごとく、球形または、これに近い粒子状ではなく、扁平状であるので、セルローズ繊維との物理的結合も良好であり、また、隠蔽力も大である。なお、この填料をあらかじめ染料により着色してもよいし、別に顔料を配合して着色してもよい。これらの処理は、通常、叩解機中、又は、紙料溜中において、所望の処理剤を配合することにより達成しうる。

この叩解には遊離状叩解と粘状叩解とがある。前者の場合、濾水性が良好で、紙は密度が小でカサがあり、不透明で湿度による伸縮が小さい。後者の場合、紙は密度が大きく透明性に富み、湿度による伸縮が大きい。本発明は、いずれの型の叩解をも利用しうるものである。

叩解したパルプと填料等を配合して調整したパルプ水は、丸網抄紙機または長網抄紙機で抄紙する。

丸網抄紙機は、パルプ水を回転する丸網上へ吸引し、繊維等を丸網上に沈積させ、取出すものである。また長網抄紙機は、無端帯のごとき連続した金網にパルプ水を流して抄紙する方法である。35 いづれの方法もワイヤーパート、プレスパート、ドライヤーパートの区分からなっている。このパルプ水の濃度は0.2~1.25%程度に調整し、これを金網の裏面に吸引箱を設けポンプで水を吸引し、さらに金網と離れるとき吸引ロールで脱水し、40 フエルトで受けてプレスロールで水分を除きドライヤーパートに送るものである。乾燥は蒸気により加熱された回転乾燥円筒の表面でおこなう。抄紙速度は、紙の種類および厚さによつて異なるが、50~700m毎分あるいは、これ以上である。45

この紙はさらに、カレンダーロールやスパーカレンダーロールにより強光沢を付与したり、各種のサイズ加工をおこなうことができる。

本発明によれば、扁平微細結晶面上に生成した有機チタン化合物、ハロゲン化チタンの加水分解による酸化チタンの50~100m $\mu$ の被覆膜が真珠光沢を与えると共に、紙の繊維素と適度に結合して良好な填料としての効果を与え、かつ、印刷インクとの親和性を良好ならしめて印刷特性を改善するものである。本発明により、従来得られなかつた新規な種類の真珠光沢紙が得られるものである。

本発明について、例を示して説明するが、本発明は、上記の見地から変形しうるものであることを諒解して欲しい。

#### 実施例 1

晒亜硫酸パルプの6%水溶液を遊離状で叩解し、これに、あらかじめ水に懸濁させた白土をパルプの15%量配合する。さらに、雲母の微細粉末に酸化チタンを500~1000m $\mu$ の厚さに被覆をほどこした平均直径が20~100 $\mu$ の大きさの扁平状填料をパルプの4%量をあらかじめ水に分散させてから配合する。つぎに、硫酸バンドをパルプの3%量を水に溶解して配合する。この配合パルプ水に水を加えてパルプ濃度0.95%のパルプ水に再調整する。このパルプ水をフォードリニャー長網式抄紙機で抄造し米坪量50~150gの適当なる厚さに抄造する。本実施例により抄造した紙は、きらきらした輝きの真珠光沢を有し、しかも、白色で不透明な印刷インキと親和性を有する美麗なる印刷用紙が抄造できる。

#### 実施例 2

晒亜硫酸パルプの6%の水溶液を粘状で叩解しこれに、5%の稀釈ロゼン石鹼をロゼン石鹼としてパルプの1%量を配合する。さらに、あらかじめ水に懸濁させた白土をパルプの3%量と雲母の微細粉末に酸化チタンを500~1000m $\mu$ の厚さに被覆をほどこした平均直径が20~100 $\mu$ の扁平状微細填料をパルプの3%量を水に分散させて配合する。つぎに、硫酸バンドをパルプの3%量を水に溶解して配合する。これに水を加えてパルプ濃度0.8%のパルプ水に再調整する。このパルプ水をフォードリニャー長網式抄紙機で米坪量50~150gの適当なる厚さに抄造する。本実施例により抄造した紙はいわゆる強



5

サイズで水性インキによる筆記性が良好で、しかも、きらきらした輝きの真珠光沢を有する美麗なる筆記用紙ないしは、書簡用紙が抄造できる。

### 実施例 3

晒針葉樹亜硫酸パルプの3%水溶液を粘状で充分に叩解し、これに雲母の微細粉末に酸化チタンを500~1000mμの厚さに被覆をほどこした平均直径が20~100μの扁平状微細填料を、パルプの4%量を配合する。この填料は、あらかじめ水に分散させてから配合する。さらに、パルプの2%量の硫酸バンドを水に溶解して配合し、この配合パルプ水をパルプ濃度0.4%に再調整してから長網ヤンキー式抄紙機にて米坪量30~

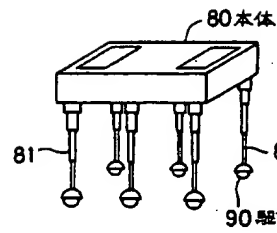
6

80g位の適当なる厚さに抄造する。本実施例により抄造する紙は、きらきらした輝きの真珠光沢を有し、白色で、しかも、強度の大きい美麗なる包装用紙が抄造できる。

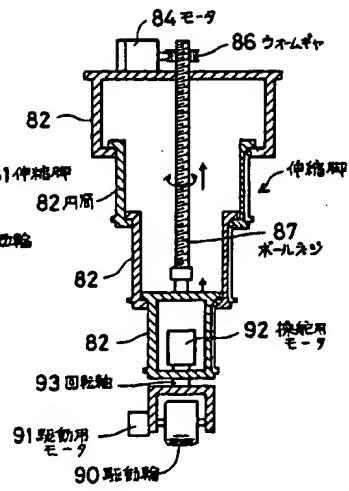
### 5 特許請求の範囲

1 扁平微細結晶で、この平面に関する平均直径が20~100μで厚さが100~600mμのものに、加水分解性有機チタン化合物、または、ハロゲン化チタン化合物を付着させ、これを加水分解して真珠光沢を有する酸化チタンの被覆を生成せしめた粉体を抄紙工程において配合し、抄紙してなる真珠光沢紙。

第12図



第13図



第14図

